

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/10855 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 301/12

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07383

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Juli 2000 (31.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 36 547.4 4. August 1999 (04.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TELES, Joaquim,  
Henrique [PT/DE]; Ziegeleistrasse 25a, D-67122 Altrip  
(DE). REHFINGER, Alwin [DE/DE]; Rosenstrasse 10,  
D-67112 Mutterstadt (DE). BASSLER, Peter [DE/DE];  
Maria-Mandel-Str. 18, D-68519 Viernheim (DE).  
RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstr. 1c, D-68259  
Mannheim (DE). WENZEL, Anne [DE/DE]; Potsdamer  
Ring 14, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE).  
WALCH, Andreas [DE/DE]; Roseggerweg 5, D-74193  
Schwaigern (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Berg-  
waldstr. 16, D-69469 Weinheim (DE).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REACTING AN ORGANIC COMPOUND WITH A HYDROPEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG EINER ORGANISCHEN VERBINDUNG MIT EINEM HYDROPERO-  
XID

(57) Abstract: The invention concerns a method for reacting an organic compound with a hydroperoxide using at least a hetero-  
geneous catalyst. Said method is characterised in that the pH and the temperature of the reaction medium are modified during the  
reaction.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid unter Verwendung min-  
destens eines heterogenen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung sowohl der pH-Wert als auch die  
Temperatur des Reaktionsmediums geändert werden.

WO 01/10855 A1

---

## **Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid**

---

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen  
Verbindung mit einem Hydroperoxid unter Verwendung eines heterogenen Katalysators,  
wobei während der Umsetzung der organischen Verbindung sowohl der pH-Wert als auch die  
Temperatur des Reaktionsmediums verändert werden. In einer weiteren Ausführungsform  
15 betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, in dem zusätzlich zu pH-Wert und  
Temperatur des Reaktionsmediums auch der Druck verändert wird, unter dem die Umsetzung  
abläuft.

Bei Umsetzungen von organischen Verbindungen mit einem Hydroperoxid, die unter  
Verwendung eines heterogenen Katalysators durchgeführt werden, nimmt in der Regel die  
20 Aktivität des heterogenen Katalysators bei längerem Einsatz ab.

Um den Katalysator wiederverwenden zu können, ist es in diesen Fällen erforderlich, den  
Katalysator aus den Reaktoren, in denen die Umsetzungen durchgeführt werden, auszubauen  
und außerhalb der Reaktoren zu regenerieren. Bei heterogenen Titansilikalkatalysatoren, die  
25 beispielsweise zur Umsetzung von Olefinen mit Hydroperoxidlösungen eingesetzt werden,  
werden solche Regenerierungsverfahren beispielsweise durch Calcinieren des Katalysators  
bei höherer Temperatur durchgeführt, wie es beispielsweise in J. Catal. 129 (1991) 159 – 166  
beschrieben ist. Eine andere Möglichkeit, die ebenfalls in dieser Schrift angegeben ist, besteht  
darin, den Katalysator mit geeigneten Lösungsmitteln zu waschen. Da die Regenerierung  
30 nach diesen Verfahren nur nach Ausbau des Katalysators erfolgen kann, sind diese Verfahren  
aufwendig und daher verfahrensökonomisch unerwünscht. Weitere Regenerierungsverfahren  
sind u.a. in der WO 98/55228 und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben.

Um der allmählichen Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren entgegenzuwirken, die bei der Umsetzung von organischen Verbindungen mit einem Hydroperoxid eingesetzt werden, ist es auch möglich, die Temperatur während der Umsetzung so zu regeln, daß die Deaktivierung kompensiert wird. Ebenso ist es denkbar, daß während der Umsetzung  
5 Temperatur und Druck geändert werden, um die Deaktivierung der Katalysatoren zu kompensieren. Dieses Verfahren ist beispielsweise in der WO 99/01445 beschrieben, wobei Temperatur und Druck während der Umsetzung von Propen mit einer aktiven Sauerstoff-Spezies an einem heterogenen Katalysator in flüssiger Phase gleichzeitig erhöht werden.

10 Eine weitere Möglichkeit, die Selektivität von beispielsweise Titansilikaliten zu beeinflussen, ist in J. Catal. 140 (1993) 71 – 83 beschrieben. Dort wird, ohne daß quantitative Ergebnisse angegeben wären, festgestellt, daß der Zusatz von Alkalimetallhydroxiden bei der Epoxidierung von niederen Olefinen in niedrigen Konzentrationen die Ausbeute erhöht, die Selektivität jedoch nicht beeinflusst. Bei höheren Basen-Konzentrationen jedoch wird die  
15 Aktivität des Titansilikalites gegebenenfalls vollständig unterdrückt. Die Epoxidierung von Allylchlorid, die in der gleichen Schrift beschrieben ist, wird durch den Zusatz von neutralen Salzen wie etwa LiCl bei Verwendung eines Titansilikaliten deutlich verschlechtert, während der Zusatz von HCl die Aktivität des Katalysators verbesserte. Der Zusatz des neutralen Salzes LiCl bei der Epoxidierung von 1-Buten störte dagegen die Aktivität des Katalysators  
20 nicht.

In der EP-A 0 712 852 wird offenbart, daß zur Verbesserung der Selektivität eines Titansilikalit-Katalysators, der zur Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid verwendet wird, ein nicht-basisches Salz eingesetzt wird. Die Versuche  
25 wurden dabei in Batch-Fahrweise bei konstanten Temperaturen durchgeführt.

Die EP-B 0 230 949 offenbart ein Verfahren zur Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid, in dem die verwendeten Katalysatoren, synthetische Zeolithe, in ihrer Selektivität dadurch verbessert werden, daß vor oder während der Reaktion  
30 Verbindungen zugegeben werden, die die Säuregruppen an der Katalysatoroberfläche neutralisieren. Das beschriebene Verfahren wurde unter isothermen Bedingungen durchgeführt.

Die EP-A 0 757 043 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titan-Atome enthaltenden Zeolithen als Katalysator, in dem dem Katalysator vor oder während der Reaktion neutral oder sauer reagierende Salze zugesetzt werden. Die Temperaturen bei der Umsetzung der Olefine mit Wasserstoffperoxid wurden dabei konstant gehalten.

In der Praxis zeigt sich, daß die Deaktivierung des Katalysators oft nicht gleichmäßig erfolgt. Vielmehr nimmt die Anfangsaktivität, die in der Regel sehr hoch ist, sehr schnell ab. Danach erfolgt eine relativ langsame Deaktivierung, die sich über mehrere hundert Stunden ausdehnen kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, flexibel auf diese unterschiedlich schnellen Deaktivierungsraten von heterogenen Katalysatoren zu reagieren, die bei Umsetzungen von organischen Verbindungen mit Hydroperoxiden auftreten.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid unter Verwendung mindestens eines heterogenen Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß während der Umsetzung sowohl der pH-Wert als auch die Temperatur des Reaktionsmediums geändert werden.

Was die Verfahrensführung anbelangt, so sind sämtliche denkbaren Ausführungen möglich. Insbesondere kann die Umsetzung sowohl in Batch- als auch in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden. Selbstverständlich sind auch Mischformen denkbar, beispielsweise, wenn die Umsetzung in zwei oder mehr Stufen durchgeführt wird. Hierbei ist es denkbar, daß in mindestens einer Stufe die Umsetzung in Batchfahrweise und in mindestens einer weiteren Stufe die Umsetzung in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung in kontinuierlicher Fahrweise, wobei dem Reaktionsmedium, in dem die Umsetzung stattfindet, insbesondere ein kontinuierlicher Strom an Hydroperoxid zugeführt wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß dem Reaktionsmedium kontinuierlich eine Hydroperoxidlösung zugegeben wird.

5 Selbstverständlich ist es auch denkbar, dem Reaktionsmedium zwei oder mehr verschiedene Hydroperoxidlösungen zuzugeben, die sich beispielsweise in Hydroperoxidkonzentration, pH-Wert oder Temperatur unterscheiden können.

10 Der pH-Wert des Reaktionsmediums, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren während der Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung verändert wird, kann über sämtliche denkbaren Wege geändert werden.

15 So ist es beispielsweise denkbar, dem Reaktionsmedium direkt mindestens eine saure oder mindestens eine basische Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zuzugeben. Die mindestens eine saure oder die mindestens eine basische Verbindung oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon kann hierbei vor Zugabe zum Reaktionsmedium gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst werden und die Lösung dem Reaktionsmedium zugegeben werden. Sowohl die Zugabe der sauren oder basischen Verbindung oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon als auch die  
20 Zugabe der Lösung können kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei es auch denkbar ist, daß beispielsweise zwei oder mehr gleiche oder verschiedene Verbindungen oder Gemische oder Lösungen separat voneinander zugegeben werden, wobei die Zugaben kontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen können.

25 Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann selbstverständlich auch über die Eduktströme, die im Verfahren kontinuierlich in das Reaktionsmedium einfließen, verändert werden. So ist es denkbar, daß der pH-Wert eines Lösungsmittelstroms oder eines Eduktstroms, der die organische Verbindung enthält, oder auch eines Eduktstroms, der sowohl Lösungsmittel als auch organische Verbindung enthält, vor Zugabe zum Reaktionsmedium verändert wird und  
30 über diesen Weg der pH-Wert des Reaktionsmediums beeinflußt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der pH-Wert des Reaktionsmediums während der Umsetzung dadurch verändert, daß der pH-Wert der

Hydroperoxidlösung, die dem Reaktionsmedium kontinuierlich zugegeben wird, beeinflusst wird.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Änderung des pH-Wertes des Reaktionsmediums durch Änderung des pH-Wertes der Hydroperoxidlösung, die dem Reaktionsmedium zugegeben wird, erreicht wird.

Die Steuerung des pH-Wertes durch den Hydroperoxidstrom kann dabei prinzipiell nach allen denkbaren Methoden erfolgen.

Beispielsweise ist es denkbar, einen Hydroperoxidstrom, der dem Reaktionsmedium zugegeben wird, vor der Zugabe in zwei oder mehr Teilströme aufzuteilen und den pH-Wert mindestens eines Teilstromes auf einem gewünschten Wert zu bringen. Im Anschluß daran können die mindestens zwei Teilströme wieder vereinigt werden und in einem Gesamtstrom dem Reaktionsmedium zugeführt werden. Ebenso ist es auch denkbar, die Teilströme separat voneinander oder, bei mehr als zwei Teilströmen, in geeigneten Unterkombinationen dem Reaktionsmedium zuzuführen. Die Einstellung des pH-Wertes des Reaktionsmediums kann dann entweder durch die Änderung des pH-Wertes mindestens eines Teilstroms oder durch geeignete Dosierung von Teilstrommengen oder durch eine Kombination dieser Methoden erreicht werden.

Ebenso ist es weiter denkbar, den pH-Wert des Reaktionsmediums durch eine Co-Dosierung von Hydroperoxidlösung und mindestens einer geeigneten basischen oder mindestens einer sauren Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon oder, wie bereits oben beschrieben, gegebenenfalls einer Lösung mindestens einer dieser Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel zu variieren. Dabei können Hydroperoxidlösung und die mindestens eine saure oder basische Verbindung oder eine Lösung davon vor Zugabe zum Reaktionsmedium in geeigneten Anteilen zuzusammengeführt werden. Ebenso ist es denkbar, daß die Hydroperoxidlösung und die mindestens eine saure oder basische Verbindung oder eine Lösung davon in separaten, geeignet dosierten Strömen in das Reaktionsmedium geleitet werden.

Die Umsetzung der organischen Verbindung mit Hydroperoxid kann prinzipiell in einer oder auch mehreren Stufen erfolgen. Insbesondere ist es denkbar, in einer ersten Stufe die organische Verbindung mit Hydroperoxid umzusetzen, aus dem durch die Umsetzung erhaltenen Gemisch nicht umgesetztes Hydroperoxid abzutrennen und in einer zweiten Stufe, die in einem anderen Reaktor durchgeführt wird als die erste Umsetzung, das abgetrennte Hydroperoxid erneut mit der organischen Verbindung umzusetzen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:

- (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung,

wobei die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in mindestens zwei getrennten Reaktoren durchgeführt werden und die Änderung sowohl des pH-Wertes als auch der Temperatur des Reaktionsmediums in mindestens einem der Reaktoren, die in Stufe (i) und (iii) eingesetzt werden, durchgeführt wird.

Die Abtrennung des Hydroperoxids in der oben genannten Abtrennstufe (ii) kann im erfindungsgemäßen Verfahren nach allen gängigen Verfahren gemäß dem Stand der Technik durchgeführt werden. Sollten mehrere Abtrennstufen (ii) vorgesehen werden, können in unterschiedlichen Abtrennstufen auch unterschiedliche Abtrennmethoden eingesetzt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Hydroperoxides in der Abtrennstufe destillativ. Je nach den Anforderungen des Verfahrens ist dabei eine Abtrennung in einer oder mehreren Destillationskolonnen möglich. Vorzugsweise wird in der Abtrennstufe zur Abtrennung des Hydroperoxides eine Destillationskolonne verwendet.

Aus der Mischung, die aus der ersten Umsetzungsstufe (i), in der die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid umgesetzt wird, resultiert, kann im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Abtrennvorrichtung neben dem Hydroperoxid auch die umgesetzte organische Verbindung abgetrennt werden. Natürlich ist es auch möglich, nach Abtrennung des Hydroperoxids das verbleibende Reaktionsgut in eine weitere, speziell zu diesem Zweck vorgesehene Abtrennvorrichtung zu überführen und dort aus dem Reaktionsgut die umgesetzte organische Verbindung abzutrennen.

In beiden Fällen ist es beispielsweise möglich, die umgesetzte organische Verbindung in den Abtrennvorrichtungen zu sammeln und nach Beendigung der Umsetzungen der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid abzutrennen.

Bevorzugt wird die umgesetzte organische Verbindung jedoch in der jeweiligen Abtrennvorrichtung neben dem Hydroperoxid abgetrennt. Bei einer destillativen Abtrennung ist es beispielsweise möglich, die umgesetzte organische Verbindung über Kopf der Mischung zu entnehmen, und im Seitenabzug das Hydroperoxid aus der Mischung abzutrennen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es natürlich ebenfalls möglich, bei Verwendung einer Destillationsanlage als Abtrenneinrichtung das Hydroperoxid nicht über Seitenabzug, sondern über Sumpf aus der Mischung abzutrennen.

Erfolgt die Abtrennung des Hydroperoxids und/oder der umgesetzten organischen Verbindung in einer Destillationsanlage, ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, eventuell anfallende hochsiedende Komponenten der Mischung, die als Nebenprodukte aus der Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid anfallen, über Sumpf abzutrennen. Dabei ist es auch denkbar, beispielsweise durch Zugabe von vorzugsweise gasförmigen, niedrigsiedenden Komponenten, wie z.B. der organischen Verbindung, vorzugsweise Propen, an sich, die Sumpftemperatur zu erniedrigen.

Beispiele für solche niedrigsiedenden Komponenten sind u.a. Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen oder Butene. Ebenso können beispielsweise Stickstoff oder Argon eingesetzt werden.



Selbstverständlich ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, auch mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid umzusetzen.

Werden mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid in Stufe (i) umgesetzt, so können in den Mischungen verschiedenartige Produkte, die aus den Umsetzungen resultieren, vorliegen. Werden diese wiederum in der Abtrennstufe (i) destillativ abgetrennt, kann es notwendig sein, zur Abtrennung mehrere Destillationskolonnen vorzusehen.

Bevorzugt wird die Abtrennung in Stufe (ii) so geführt, daß eine flüssige Mischung, die das Hydroperoxid enthält, abgetrennt wird. Dabei ist es möglich, daß die abgetrennte Mischung, die das Hydroperoxid enthält, zusätzlich zum Hydroperoxid beispielsweise noch geringe Mengen an nicht umgesetzter organischer Verbindung und/oder umgesetzter organischer Verbindung enthält. Ebenso kann die Mischung, die das abgetrennte Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten.

Wird in der Abtrennvorrichtung in Stufe (i) auch die umgesetzte organische Verbindung abgetrennt, so resultiert aus dieser Abtrennung, aus der bevorzugt eine flüssige Mischung oder eine Flüssigkeit-Gas-Mischung erhalten wird, ein Strom, der neben der umgesetzten organischen Verbindung gegebenenfalls die nicht umgesetzte organische Verbindung und/oder geringe Mengen an Lösungsmittel enthält.

Nach dem Durchlauf der Stufen (i) und (ii) wird im erfindungsgemäßen Verfahren das abgetrennte Hydroperoxid in der Stufe (iii) in einem Reaktor, der von dem in Stufe (i) verwendeten Reaktor verschieden ist, erneut mit der organischen Verbindung umgesetzt.

Als Reaktoren können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist im erfindungsgemäßen Verfahren ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise als Reaktor, der in Stufe (i) oder (ii) eingesetzt wird, eine Rührkesselkaskade einzusetzen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

Als Hydroperoxide sind im erfindungsgemäßen Verfahren alle aus dem Stand der Technik bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, verwendet werden.

Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa t-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid, die ausgehend von Isobutan und Sauerstoff bzw. Ethylbenzol und Sauerstoff hergestellt werden können.

Bevorzugt wird als Hydroperoxidlösung im vorliegenden Verfahren eine Wasserstoffperoxidlösung, insbesondere eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

Zur Herstellung des Wasserstoffperoxids kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Der pH-Wert der Hydroperoxidlösung, insbesondere der Wasserstoffperoxidlösung, kann prinzipiell nach allen gängigen Verfahren eingestellt werden. Dabei ist lediglich darauf zu achten, daß bei Zugabe von sauren oder basischen Verbindungen oder bei Zugabe einer Lösung, die saure oder basische Verbindungen umfaßt, zur Hydroperoxidlösung die nachfolgende Umsetzung der organischen Verbindung mit Hydroperoxid nicht nachteilig beeinflusst wird und der Stabilitätsbereich des eingesetzten Hydroperoxids nicht verlassen wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der pH-Wert der Hydroperoxidlösung

- (a) durch Behandlung der Hydroperoxidlösung mit mindestens einem Ionentauscher oder
- (b) durch Zugabe

- (aa) einer sauren Verbindung oder
- (bb) einer basischen Verbindung oder
- (cc) einer neutralen Verbindung oder
- (dd) eines Gemisches aus zwei oder mehr davon zur Hydroperoxidlösung oder

- (c) durch eine Kombination der Methoden (a) und (b) geändert wird.

Hierbei sind prinzipiell sowohl stark basische als auch schwach basische Verbindungen oder sowohl stark saure als auch schwach saure Verbindungen geeignet. Insbesondere sind unter anderem die folgenden Salze denkbar:

Ammoniumsalze, Alkalisalze, wobei vor allem Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze zu nennen sind, sowie Erdalkalisalze. Die Anionen dieser Salze umfassen beispielsweise Halogenide wie beispielsweise Chlorid und Bromid, Nitrat, Sulfat oder Hydroxid sowie die Anionen von Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn enthaltenden Säuren wie z.B. Perchlorat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Arsenat und Stannat. Auch andere Anionen wie beispielsweise Formiat, Acetat, Hydrogencarbonat oder Carbonat sind denkbar.

Als Beispiele seien unter anderem Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Natriumbromid, Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Lithiumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Lithiumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogenphosphat sowie Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Barium oder Ammoniumacetat. Ebenfalls zu nennen sind Carboxylate von Carbonsäuren, insbesondere von Carbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, sowie Alkoholate von Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Weitere Beispiele sind unter anderem Ammoniumdihydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumdihydrogenpyrophosphat, Tetranatriumpyrophosphat.

Als Lösungsmittel für die basischen oder saueren Verbindungen wird bevorzugt ein wäßriges Lösungsmittelgemisch eingesetzt, wobei Gemische mit dem bei der Umsetzung verwendeten Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, bevorzugt sind.

15

Wie bereits oben beschrieben ist es auch möglich, den pH-Wert der Hydroperoxidlösung mittels Behandlung der Hydroperoxidlösung mit mindestens einem Ionentauscher zu erreichen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell Kationenaustauscher und Anionenaustauscher eingesetzt werden.

20

Wird nur ein Typ Ionenaustauscher verwendet, so ist der Einsatz mindestens eines Anionenaustauschers bevorzugt. Werden mehrere Ionenaustauscher verwendet, so können sie gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung lassen sich grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Ionenaustauscher einsetzen, beispielsweise organische Ionenaustauscher, etwa auf Polystyrolbasis, oder anorganische Ionenaustauscher, etwa Hydrotalcite sowie andere Schichtsilikate, die austauschbare Carbonat-, Hydrogencarbonat- oder Hydroxidgruppen enthalten können.

30

Beispiele für die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten basischen Ionenaustauscher sind Polystyrolharze mit tertiären Amingruppen, etwa die kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher Lewatit® MP62 und Lewatit® MP 63 sowie Dowex® MWA/1 und Dowex® AMW-500. Darüber hinaus ist auch die Verwendung von etwa quartäre Ammoniumgruppen enthaltenden Polystyrolharzen mit Hydroxid-Gegenionen denkbar. Beispielhaft seien hierbei die kommerziell erhältlichen Austauscher Lewatit® OC-1950 sowie Dowex® 1, Dowex® 2, Dowex® 11, Dowex® 21K und Dowex® 550A genannt.

Im Rahmen der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, das die Stufen (i) und (iii) umfaßt, können sowohl der pH-Wert der Hydroperoxidlösung, mit der die organische Verbindung in Stufe (i) umgesetzt wird, als auch der pH-Wert der in Stufe (ii) abgetrennten Hydroperoxidlösung eingestellt werden. So können entweder der pH-Wert des Reaktionsmedium im Reaktor der Stufe (i) oder der pH-Wert des Reaktionsmediums im Reaktor der Stufe (iii) oder der pH-Wert beider Reaktionsmedien während der Umsetzung von Hydroperoxid mit der organischen Verbindung verändert werden.

Als heterogene Katalysatoren sind prinzipiell alle Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material wie z.B. einen Zeolithen umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen titan-, vanadium-, chrom-, niob- oder zirkoniumhaltigen Zeolithen umfassen.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4^-$  und  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern, die über die gemeinsamen Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher „Atlas of Zeolite Structure Types“, 4. Auflage, Elsevier, London, 1996.

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III) in das Si(IV)-Silicatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige Kationen, insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellverfahren um Kationen des Natriums,

Kaliums, Lithiums oder Cäsiums handeln. Ersetzt man diese Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so erhält man die entsprechenden aziden Festkörper mit Zeolithstruktur, die sogenannte H-Form.

- 5 Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B.
- 10 Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und
- 15 Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

- Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine
- 20 Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können.

Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe eingesetzt.

- 25 Dabei sind im einzelnen Ti-, Ge-, Te-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe des Strukturtyps ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO,
- 30 DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO,

HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEL, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON sowie ITQ-4 oder einer Mischstruktur aus zwei oder mehr dieser Strukturen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur, MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt anzusehen sind. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten Literaturstelle von W. M. Meier et al. beschrieben.

10

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“ und „ZMS-12“, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, titanhaltige Zeolithe des Typs „UTD-1“, „CIT-5“, "CIT-1" und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu Zeolith-beta-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

15

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US 3 329 481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des ursprünglich im Silicatgitter vorhandenem Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt. Weitere Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut einsetzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene Struktur aufweisen, sind beispielsweise in der EP-A 0 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können derartige Zeolithe auch zusätzliche Elemente wie Aluminium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266 825), Bor (US 4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363) enthalten. Bezüglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der vorstehend beschriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

30

Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendbare Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5,430,000 und WO 94/29408 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

- 5 Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des Ferrierits oder  $\beta$ -Zeoliths und des Mordenits zu nennen.

Ferner lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Zeolith-Katalysatoren verwenden:

10

Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

- 15 Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

20

- Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch  
25 verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.



Bzgl. der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von  
5 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils  
bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf.  
Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in  
Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen  
Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufge-  
10 bracht werden.

Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß verwendet werden:

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist  
durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 15
- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch  
aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und  
Wasser, und
  - (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

20 Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, die  
hiermit durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung  
aufgenommen wird.

- 25 Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe verwendet werden,  
herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (I) umfaßt:

- (I) Inkontaktbringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

5 Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, zu entnehmen.

- 10 Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein kristallines Silicat, umfassen, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54  
15 924.1 beschrieben sind, wobei der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung ebenfalls durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Ferner können erfindungsgemäß Formkörper verwendet werden, umfassend mindestens ein Silicat und mindestens ein Metalloxid, herstellbar durch ein Verfahren, das die  
20 folgende Stufe (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist,  
25 wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind.

Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur verwenden, herstellbar durch ein Verfahren, das die Schritte (i) und (ii) umfaßt:

- 5 (i) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;
- (ii) Kristallisation der Mischung aus (i) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur  $[4^45^46^2]$  und  $[4^45^66^58^1]$  geeignet sind.

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

15 Darüber hinaus lassen sich erfindungsgemäß die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (i) bis (iii) aufweisen:

- (i) Eine Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- 20 (ii) eine Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von mindestens  $0,2 \text{ ml/g}$ ;
- (iii) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens  $3 \text{ nm}$ .

25 Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten Anmeldung entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der heterogene Katalysator einen titanhaltigen Zeolithen umfaßt.

- 5 Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der titanhaltige Zeolith ein TS-1-Zeolith ist.

Unter den Reaktionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, seien beispielhaft die folgenden genannt:

10

die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und  $H_2O_2$  oder aus Propen und Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern;

15

Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und  $H_2O_2$  oder von Phenol und Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern, zu Hydrochinon;

20

die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von  $H_2O_2$  oder Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern, und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon;

die Baeyer-Villiger-Oxidation.

25

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen.

Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

30

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Isopren, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen,

Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

10

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen, und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

15 Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung Propen ist.

Was die Änderung der Temperatur des Reaktionsmediums, in dem die Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung erfolgt, anbelangt, so sind im wesentlichen  
20 sämtliche denkbaren Verfahren möglich. Beispielsweise kann die Temperatur des Reaktionsmediums über die Temperatur mindestens eines Eduktstromes gesteuert werden, der dem Reaktionsmedium bevorzugt bei kontinuierlicher Verfahrensführung zugeführt wird.

Bevorzugt wird die Temperatur über eine geeignete Thermostatisierung des mindestens einen  
25 Reaktors variiert. Auch hierbei sind sämtlichen geeigneten Methoden anwendbar. Beispielsweise kann der mindestens eine Reaktor mit einem Doppelmantel versehen sein, durch den beispielsweise eine Flüssigkeit geleitet wird, über deren Temperatur die Temperatur des Reaktionsmediums im Reaktor eingestellt wird. Hierbei ist es selbstverständlich auch denkbar, verschiedene Zonen des mindestens einen Reaktors mit voneinander separierten  
30 Doppelmänteln zu versehen und so die verschiedenen Zonen mit beispielsweise Flüssigkeiten unterschiedlicher Temperatur zu umspülen. Die zonenweise unterschiedliche Temperierung ist selbstverständlich nicht auf Anordnungen beschränkt, bei denen der Reaktor mit einem

oder mehreren Doppelmänteln versehen ist, sondern auch durch alle anderen geeigneten Methoden erreichbar.

5 Ebenso ist es denkbar, beispielsweise zwei oder mehr Hydroperoxidströme mit unterschiedlichen pH-Werten in verschiedene Zonen des mindestens einen Reaktors einzuleiten, um so beispielsweise zonenweise unterschiedliche pH-Werte im Reaktionsmedium einzustellen.

10 Natürlich ist es auch denkbar, verschiedene Zonen des mindestens einen Reaktors sowohl unterschiedlich zu temperieren als auch unterschiedliche pH-Werte des Reaktionsmediums in den Zonen einzustellen.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es prinzipiell möglich, während der Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung Temperatur und pH-Wert getrennt voneinander zu variieren. So ist es beispielsweise denkbar, in einem Schritt den pH-Wert, in einem nächsten Schritt die Temperatur und einem nächsten Schritt wiederum den pH-Wert zu variieren. Selbstverständlich ist es weiter denkbar, in einem Schritt den pH-Wert und in den beiden nächsten Schritten die Temperatur zu variieren. Ganz allgemein kann die Variation von pH-Wert und Temperatur in allen geeigneten und denkbaren Schritten erfolgen. Weiter ist es  
20 selbstverständlich möglich, pH-Wert und Temperatur gleichzeitig zu ändern. Vorzugsweise werden diese Parameter kontinuierlich, weiter bevorzugt gleichzeitig und kontinuierlich geändert.

25 Bevorzugt werden pH-Wert und Temperatur dergestalt geändert, daß eine konstante Aktivität des heterogenen Katalysators erreicht wird. Dies wird im allgemeinen dadurch erreicht, daß die Temperatur des Reaktionsmediums mit fortschreitender Versuchsdauer erhöht wird. Je nach Art des eingesetzten Katalysator ist es möglich, die Deaktivierung desselben durch Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Wertes des Reaktionsmediums zu erreichen. Wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren ein titanhaltiger  
30 Silicalit als heterogener Katalysator eingesetzt, so wird im allgemeinen der pH-Wert im Laufe der Umsetzung erniedrigt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der pH-Wert des Reaktionsmediums während der Umsetzung erniedrigt wird.

- 5 Dabei ist es selbstverständlich denkbar, daß im Laufe der Umsetzung auch eine oder mehrere Temperaturerniedrigungen oder eine oder mehrere pH-Wert-Erhöhungen vorgenommen werden, die beispielsweise nötig sind, um die Aktivität und Selektivität des Katalysators an einen Sollwert anzupassen
- 10 Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei geeigneter Variation des pH-Wertes des Reaktionsmediums wesentlich geringere Temperaturänderung erforderlich sind, als dies ohne Änderung des pH-Wertes der Fall wäre.

- Bei einem Reaktionsdruck von 30 bar liegen die Temperaturen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingestellt werden, im allgemeinen im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 90 °C und weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 70 °C. Der pH-Wert des Reaktionsmediums liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 6 und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 6. Im Dauerbetrieb werden die Temperatur um vorzugsweise 2°C/Tag oder weniger, weiter bevorzugt um 0,2 bis 1,0°C/Tag und der pH-Wert um vorzugsweise
- 20 0,5°C/Tag oder weniger, weiter bevorzugt um 0,01 bis 0,2°C/Tag geändert.

- Neben den Parametern Temperatur und pH-Wert des Reaktionsmediums kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusätzlich auch der Druck, unter dem die Umsetzung stattfindet, variiert werden. Hierbei ist es nicht ausgeschlossen, daß in einem oder mehreren Schritten
- 25 Druck und pH-Wert bei konstanter Temperatur oder Druck und Temperatur bei konstantem pH-Wert variiert werden, solange, was die Gesamtdauer der Umsetzung anbelangt, pH-Wert und Temperatur des Reaktionsmediums variiert werden.

- Was die Variation des Druckes anbelangt, so kann im erfindungsgemäßen Verfahren auf alle
- 30 Methoden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind oder in sonstiger Weise geeignet sind, zurückgegriffen werden. Bevorzugt wird allerdings bei Drücken gearbeitet, unter denen keine Gasphase vorliegt.

Natürlich kann im erfindungsgemäßen Verfahren der heterogene Katalysator vor Einsatz nach allen geeigneten Verfahren vorbehandelt werden. Eine Vorbehandlung von heterogenen Titansilikalit-Katalysatoren ist beispielsweise in der bereits oben erwähnten EP-B 0 230 949 beschrieben, die diesbezüglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden  
5 Anmeldung einbezogen wird.

Ebenso ist es denkbar, den Katalysator nach der Umsetzung mittels sämtlicher geeigneter Verfahren zu regenerieren. Solche Regenerierungsverfahren sind beispielsweise in den bereits oben erwähnten J. Catal. 129 (1991) S. 159 – 166 und WO 98/55228 beschrieben, die  
10 diesbezüglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen werden.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

15

## Beispiele

### Beispiel 1: Vergleichsbeispiel

20 In einem Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 2000 mm, der mit einem Doppelmantel versehen war, wurden 565 g Katalysator eingefüllt. Der Katalysator war ein TS-1-Katalysator und wurde in Form von Formkörpern mit einem Durchmesser von 2 mm eingesetzt. Er wurde hergestellt gemäß der WO 97/31711, die diesbezüglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

25

Danach wurde der Reaktor mit Methanol geflutet, der Reaktionsdruck auf 30 bar eingestellt und die Methanoldosierung von 1560 g/h gestartet. Am Mantelraum des Reaktors wurde ein Thermostat zur Temperaturregelung angeschlossen und die Starttemperatur zunächst auf –5 °C eingestellt.



Folgende Edukte wurden dann mittels HPLC-Pumpen aus Druckvorlagen zudosiert:

- 134 g/h Propen, 99,5 %ig,
- 5 - 214 g/h Wasserstoffperoxid, wäßrig, 50 %ig, pH-Wert = 2.

Das austretende Produkt wurde entspannt und analysiert. Der Umsatz wurde durch Titration des nicht umgesetzten Wasserstoffperoxids mit Titanylsulfat bestimmt. Die Selektivität wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. Im Laufe des Versuches wurde die am Thermostat  
10 eingestellte Temperatur so verändert, das der Wasserstoffperoxid-Umsatz am Reaktorausgang konstant im Bereich von  $85 \pm 3$  % lag. Die Propylenoxidselektivität bezüglich Wasserstoffperoxid blieb während des gesamten Versuchs weitgehend konstant und lag im Bereich von 92 bis 95 %.

15 Der zeitliche Verlauf der Thermostatterperatur ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Darin bezeichnen:

- (a) Zeit/h
- (b) Thermostatterperatur/°C

20

**Beispiel 2: Kontinuierliche Epoxidation von Propylen mit Temperatur- und pH-Anpassung mit dem Einsatz von Ionentauschern**

25 Die Umsetzung wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt, wobei folgende Änderungen durchgeführt wurden: statt einer wurden zwei Dosierungen für Wasserstoffperoxidlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten verwendet. Über die erste Dosiereinheit wurde eine wäßrige 50%ige Wasserstoffperoxidlösung mit einem pH-Wert von 6 zudosiert, über die zweite  
30 Dosiereinheit eine wäßrige 50%ige Wasserstoffperoxidlösung mit einem pH-Wert von 2 zudosiert. Die Wasserstoffperoxidlösung mit dem pH-Wert von 6 wurde durch Behandlung der kommerziellen Ware mit einem basischen Ionentauscher (z.B. Serdolit® Blue der Firma Boehringer Ingelheim oder Amberlite® IRA-68 der Firma Rohm & Haas) bei 0 °C hergestellt.

Die Ströme wurden mittels einer Glaselektrode pH-geregt mit einer Verhältnisregelung so zudosiert, daß jeder gewünschte pH-Wert zwischen 2 und 6 eingestellt werden konnte.

Die auf den gewünschten pH-Wert eingestellte Wasserstoffperoxidlösung wurde dann wie im Beispiel 1 dem Reaktor zugeführt. Als Startbedingungen wurden eine Temperatur von 25 °C und ein pH-Wert von 6,0 eingestellt.

Das aus dem Reaktor austretende Produkt wurde dann entspannt und analysiert. Der Umsatz wurde durch Titration des nicht umgesetzten Wasserstoffperoxids mit Titansulfat bestimmt. Die Selektivität wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. Im Laufe des Versuches wurde die am Thermostaten eingestellte Temperatur mit einer konstanten Rate von 0,2 °C/Tag erhöht und der pH-Wert der eingespeisten Wasserstoffperoxid-Lösung so abgesenkt, daß der Wasserstoffperoxid-Umsatz am Reaktorausgang konstant im Bereich von  $85 \pm 3$  % lag. Die Propylenoxid-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid blieb während des gesamten Versuches konstant im Bereich von 92 bis 95 %.

Der zeitliche Verlauf der Thermostatterperatur und des pH-Wertes der eingesetzten Wasserstoffperoxid-Lösung sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die Temperaturkurve aus Beispiel 1 ist als gestrichelte Kurve zum Vergleich eingezeichnet.

**In Fig. 2 bezeichnen:**

- (a) Zeit/h
- (b) Thermostatterperatur/°C
- (c) pH-Wert
- (d) Temperaturkurve
- (e) pH-Kurve
- (f) Temperaturkurve aus Beispiel 1

Der Versuch wurde nach 950 h abgebrochen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, konnten durch die gleichzeitige Änderung von Temperatur und pH-Wert der benötigte Temperaturbereich und die benötigte Temperaturänderungsrate deutlich verringert werden.

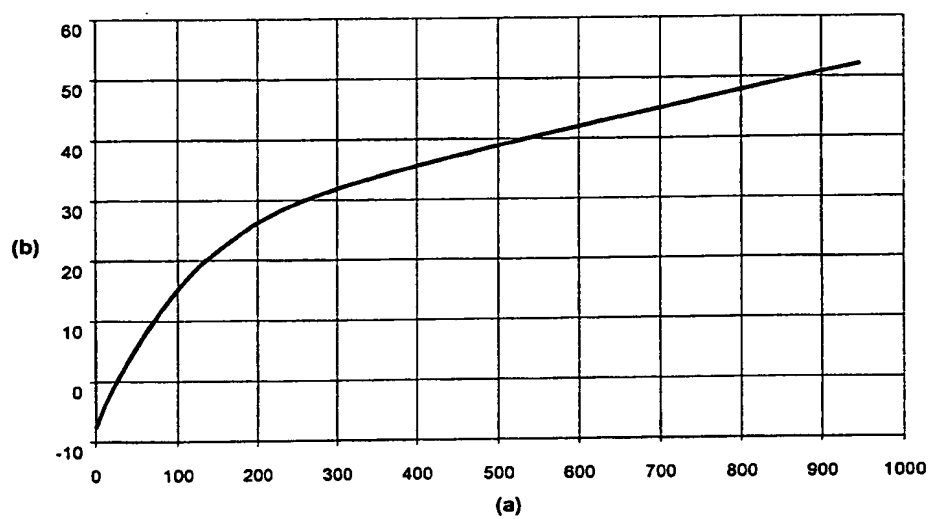
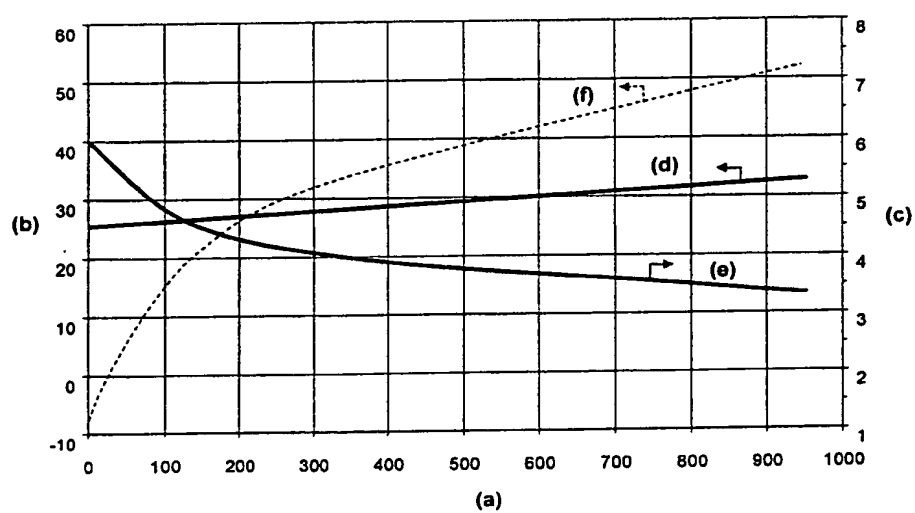
## Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid unter Verwendung mindestens eines heterogenen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 während der Umsetzung sowohl der pH-Wert als auch die Temperatur des Reaktionsmediums geändert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsmedium kontinuierlich eine Hydroperoxidlösung zugegeben wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Änderung des pH-Wertes des Reaktionsmediums durch Änderung des pH-Wertes der Hydroperoxidlösung, die dem Reaktionsmedium zugegeben wird, erreicht wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:
  - (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht  
25 umgesetztes Hydroperoxid,
  - (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
  - (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung,
- 30 wobei die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in mindestens zwei getrennten Reaktoren durchgeführt werden und die Änderung sowohl des pH-Wertes als auch der Temperatur des Reaktionsmediums in mindestens einem der Reaktoren, die in Stufe (i) und (iii) eingesetzt werden, durchgeführt wird.

35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Hydroperoxidlösung
- 5 (a) durch Behandlung der Hydroperoxidlösung mit mindestens einem Ionentauscher  
oder  
(b) durch Zugabe  
(aa) eines sauren Salzes oder  
(bb) eines basischen Salzes oder  
(cc) einer neutralen Verbindung oder  
10 (dd) eines Gemisches davon  
zur Hydroperoxidlösung oder  
(c) durch eine Kombination der Methoden (a) und (b) geändert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
15 Hydroperoxidlösung eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der heterogene Katalysator einen titanhaltigen Zeolithen umfaßt.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Reaktionsmediums während der Umsetzung erniedrigt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu Temperatur und pH-Wert des Reaktionsmediums der Druck, unter dem die Umsetzung durchgeführt wird, geändert wird.

**Fig. 1****Fig. 2**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/07383

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 01445 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 14 January 1999 (1999-01-14) cited in the application the whole document ---	1-10
A	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 May 1996 (1996-05-22) cited in the application the whole document ---	1-10
A	EP 0 230 949 A (ENIRICERCH E S.P.A.) 5 August 1987 (1987-08-05) cited in the application the whole document --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2000

Date of mailing of the international search report

02/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07383

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AG) 5 February 1997 (1997-02-05) cited in the application the whole document ----	1-10
A	EP 0 930 308 A (ENICHEM S.P.A.) 21 July 1999 (1999-07-21) the whole document ----	1-10
A	EP 0 434 546 A (ATOCHEM) 26 June 1991 (1991-06-26) the whole document ----	1-10
A	CLERICI M G ET AL: "EPOXIDATION OF LOWER OLEFINS WITH HYDROGEN PEROXIDE AND TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS,US,ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, vol. 140, no. 1, 1 March 1993 (1993-03-01), pages 71-83, XP000562771 ISSN: 0021-9517 cited in the application the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07383

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9901445	A	14-01-1999	US 5912367 A	15-06-1999
			AU 8730598 A	25-01-1999
			BR 9810377 A	05-09-2000
			CN 1261359 T	26-07-2000
			EP 0993453 A	19-04-2000
			US 6066750 A	23-05-2000
EP 712852	A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
			CA 2162410 A	17-05-1996
			CN 1131152 A	18-09-1996
			JP 8225556 A	03-09-1996
EP 230949	A	05-08-1987	IT 1190605 B	16-02-1988
			IT 1190606 B	16-02-1988
			AT 78475 T	15-08-1992
			DE 3780476 A	27-08-1992
			DE 3780476 T	17-12-1992
			ES 2033693 T	01-04-1993
			GR 3005253 T	24-05-1993
			JP 2118264 C	06-12-1996
			JP 8016105 B	21-02-1996
			JP 62185081 A	13-08-1987
			US 4824976 A	25-04-1989
			US 4937216 A	26-06-1990
EP 757043	A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
			BR 9603245 A	28-04-1998
			CA 2182436 A	02-02-1997
			CN 1147510 A	16-04-1997
			JP 9118671 A	06-05-1997
			KR 189031 B	01-06-1999
			SG 42428 A	15-08-1997
			US 5675026 A	07-10-1997
EP 930308	A	21-07-1999	IT MI980053 A	15-07-1999
			JP 2000204089 A	25-07-2000
			US 6103915 A	15-08-2000
EP 434546	A	26-06-1991	FR 2656304 A	28-06-1991
			AT 89557 T	15-06-1993
			CA 2033047 A	23-06-1991
			DE 69001666 D	24-06-1993
			DE 69001666 T	09-09-1993
			DK 434546 T	14-06-1993
			ES 2055380 T	16-08-1994
			JP 2957714 B	06-10-1999
			JP 5092962 A	16-04-1993
			US 5481012 A	02-01-1996



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 01445 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 14. Januar 1999 (1999-01-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22. Mai 1996 (1996-05-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 5. August 1987 (1987-08-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Researchenberichts

02/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Researchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AG) 5. Februar 1997 (1997-02-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	EP 0 930 308 A (ENICHEM S.P.A.) 21. Juli 1999 (1999-07-21) das ganze Dokument ----	1-10
A	EP 0 434 546 A (ATOCHEM) 26. Juni 1991 (1991-06-26) das ganze Dokument ----	1-10
A	CLERICI M G ET AL: "EPOXIDATION OF LOWER OLEFINS WITH HYDROGEN PEROXIDE AND TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS,US,ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, Bd. 140, Nr. 1, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 71-83, XP000562771 ISSN: 0021-9517 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9901445 A	14-01-1999	US 5912367 A	15-06-1999
		AU 8730598 A	25-01-1999
		BR 9810377 A	05-09-2000
		CN 1261359 T	26-07-2000
		EP 0993453 A	19-04-2000
		US 6066750 A	23-05-2000
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
		CA 2162410 A	17-05-1996
		CN 1131152 A	18-09-1996
		JP 8225556 A	03-09-1996
EP 230949 A	05-08-1987	IT 1190605 B	16-02-1988
		IT 1190606 B	16-02-1988
		AT 78475 T	15-08-1992
		DE 3780476 A	27-08-1992
		DE 3780476 T	17-12-1992
		ES 2033693 T	01-04-1993
		GR 3005253 T	24-05-1993
		JP 2118264 C	06-12-1996
		JP 8016105 B	21-02-1996
		JP 62185081 A	13-08-1987
		US 4824976 A	25-04-1989
		US 4937216 A	26-06-1990
EP 757043 A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
		BR 9603245 A	28-04-1998
		CA 2182436 A	02-02-1997
		CN 1147510 A	16-04-1997
		JP 9118671 A	06-05-1997
		KR 189031 B	01-06-1999
		SG 42428 A	15-08-1997
		US 5675026 A	07-10-1997
EP 930308 A	21-07-1999	IT MI980053 A	15-07-1999
		JP 2000204089 A	25-07-2000
		US 6103915 A	15-08-2000
EP 434546 A	26-06-1991	FR 2656304 A	28-06-1991
		AT 89557 T	15-06-1993
		CA 2033047 A	23-06-1991
		DE 69001666 D	24-06-1993
		DE 69001666 T	09-09-1993
		DK 434546 T	14-06-1993
		ES 2055380 T	16-08-1994
		JP 2957714 B	06-10-1999
		JP 5092962 A	16-04-1993
		US 5481012 A	02-01-1996